

□ □ □ □ 1 / OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002114849 A
(43) Date of publication of application: 16.04.2002

(51) Int. Cl C08G 77/38

(21) Application number: 2000305741
(22) Date of filing: 05.10.2000

(71) Applicant: KAO CORP
(72) Inventor: YUI KOJI

(54) ORGANOPOLYSILOXANE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new organopolysiloxane having carboxyl groups, capable of sufficiently meeting diversified quality requirements.

SOLUTION: This organopolysiloxane has one or more carboxyl groups and/or carboxylate salts in its molecule, and further has groups which contain ester bonds or amide bonds formed between silicon atoms and the carboxyl groups and/or the carboxylate salts.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-114849

(P2002-114849A)

(43)公開日 平成14年4月16日 (2002.4.16)

(51)Int.Cl.
C 08 G 77/38

識別記号

F I
C 08 G 77/38

テマコード(参考)
4 J 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全4頁)

(21)出願番号

特願2000-305741(P2000-305741)

(22)出願日

平成12年10月5日 (2000.10.5)

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 湯井 幸治

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(74)代理人 100063897

弁理士 古谷 駿 (外4名)

F ターム(参考) 4J035 BA02 CA09M CA09U CA10M
CA18M CA19U

(54)【発明の名称】 オルガノポリシロキサン

(57)【要約】

【課題】 多様化する要求性質に対して充分に答えることのできる新規なカルボキシリ基を有するオルガノポリシロキサンの提供。

【解決手段】 分子中に1個以上のカルボキシリ基及び／又はその塩を有し、カルボキシリ基及び／又はその塩とケイ素原子との間に、エステル結合又はアミド結合を含む基を有する、オルガノポリシロキサン及びその製造法。

媒体、電気絶縁用ワニス、ポリウレタン、歯科用セメント、熱転写記録用受像シートなどの原料として用いられているが、従来、ケイ素原子とカルボキシル基とが飽和炭化水素基で結ばれているごく限られた構造のものがほとんどであって、多様化する要求性質に対して充分に答えられるものではなかった。

【0003】本発明の課題は、多様化する要求性質に対して充分に答えることのできる新規なカルボキシル基を有するオルガノポリシロキサンを提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、分子中に1個以上のカルボキシル基及び／又はその塩を有し、カルボキシル基及び／又はその塩とケイ素原子との間に、エステル結合又はアミド結合を含む基を有する、オルガノポリシロキサン及びその製造法を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】【オルガノポリシロキサン】本発明において、カルボキシル基及び／又はその塩（以下カルボキシル基等という）は、好ましくは-COOM（ここでMは水素原子、金属、アンモニウム、総炭素数1～22のアルキル若しくはアルケニルアンモニウム、炭素数1～22のアルキル若しくはアルケニル置換ピリジニウム、総炭素数1～22のアルカノールアンモニウム、又は塩基性アミノ酸を示す。）

20 【0006】
【化2】

$$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ \text{C}-\text{R}^2-\text{C}-\text{OM} \\ | & | \\ \text{R}^1-\text{N} & \text{R}^3-\text{X}-\text{C}-\text{R}^4-\text{C}-\text{OM} \end{array} \quad (2)$$

【式中、R¹、R²、X、M：前記の意味を示す。】

R³、R⁴：同一又は異なって、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数2～22の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を示す。】

【請求項3】水酸基及び／又はアミノ基を有するオルガノポリシロキサンと、酸無水物又は酸塩化物を反応させる、請求項1又は2記載のオルガノポリシロキサンの製造法。

【請求項4】酸無水物が、無水フタル酸、無水マレイニ酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸の中から選ばれる1種以上である、請求項3記載のオルガノポリシロキサンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、繊維、紙、毛髪、皮膚の処理に有用な、カルボキシル基を有するオルガノポリシロキサン及びその製造法に関する。

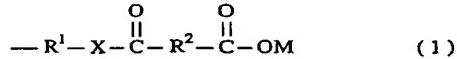
【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】カルボキシル基を有するオルガノポリシロキサンは、磁気記録

30 分子内架橋性などがポリシロキサンに賦与される。このカルボキシル基等は、一般式(1)又は(2)の少なくともいずれか一方で表わされる構造でケイ素原子に連結していることが好ましい。

【0006】

【化3】



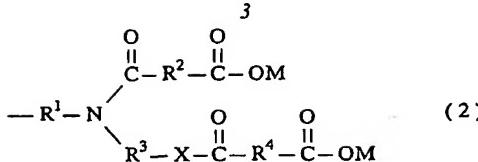
【0007】【式中、R¹、R²：同一又は異なって、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数2～22の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を示す。】

X：-O-又は-NH-基を示す。】

M：前記の意味を示す。】

【0008】

【化4】



【0009】 [式中、R¹、R²、X、M：前記の意味を示す。]

R³、R⁴：同一又は異なって、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数2～22の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を示す。】

一般式(1)及び(2)中、R¹は、好ましくは炭素数2～12の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基又はアルケニレン基であり、R²及びR⁴は、好ましくは炭素数2～8の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基又はアルケニレン基、あるいはフェニレン基であり、R³は、好ましくは炭素数2～8の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基又はアルケニレン基であり、より好ましくはエチレン基である。R¹～R⁴において、ヘテロ原子を含む置換基としては、エステル基、エーテル基、アミド基、ウレイン基等が挙げられる。

【0010】 M中、金属は、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属を含むが、アルカリ金属、アルカリ土類金属が好ましく、ナトリウム、カリウムがより好ましい。アルカノールアンモニウムは、総炭素数1～9のアルカノールアンモニウムが好ましく、更に好ましくは、モノエタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウムである。これらのアルカノールアンモニウムは、pHによりアルカノールアミンにもなりうる。塩基性アミノ酸としては、アルギニン、ヒスチジン、リジン等が挙げられる。

【0011】 [製法] 本発明のカルボキシル基等を有するオルガノポリシロキサンは、水酸基及び/又はアミノ基を有するオルガノポリシロキサン（以下、前駆体オルガノポリシロキサンという）と、酸無水物又は酸塩化物とを反応させることで合成することができるが、酸無水物が好ましく用いられる。酸無水物としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸の中から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

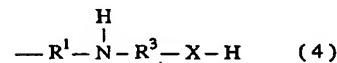
【0012】 前駆体オルガノポリシロキサンの水酸基、アミノ基の部分構造は特に限定されないが、一般式

(3) 又は (4) で表されるものが好ましい。

【0013】

【化5】

[式中、R¹、Xは前記の意味を示す。]



[式中、R¹、R³、Xは前記の意味を示す。]

【0014】 また、前駆体オルガノポリシロキサンのポリシロキサン鎖としては、[R₂SiO] 単位（ここで、Rはメチル基等の低級アルキル基、フェニル基又はビニル基を示す。）が直鎖状又は分岐鎖状に結合している構造を有するものが挙げられ、これらは架橋しても、架橋していないてもよい。この前駆体オルガノポリシロキサンの中では、粘度30～10万mPa·sのものが好ましい。

【0015】 前駆体オルガノポリシロキサンと、酸無水物との反応の際に、溶媒は、何も用いないか、あるいは酸無水物と反応しないものであれば特に制限はなく、例えば、2-ブタノン等のケトン類、ヘプタンやシクロヘキサン等の飽和炭化水素類、トルエン等の芳香族炭化水素類、1,4-ジオキサンやジエチレングリコールジエチルエーテルやアニソール等のエーテル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、酢酸エチルや安息香酸メチル等のエステル類、1,2-ジクロロエタンやクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、スルホラン等のスルホン類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。

【0016】 反応温度は、酸無水物の開環反応を早め、前駆体オルガノポリシロキサンと酸無水物とを混合し易くし、またポリシロキサン鎖の断裂などの副反応が起こりにくく、また変色などを引き起こさない観点から、30℃～150℃が好ましく、50℃～110℃がさらに好ましい。

【0017】 反応時間は、充分な反応を行い、またポリシロキサン鎖の断裂や変色等の好ましくない副反応を引き起こさない観点から、2～23時間が適当である。反応雰囲気は、乾燥窒素などの不活性気体雰囲気が好ましい。

【0018】 前駆体オルガノポリシロキサンと酸無水物との割合は、求められる性質に依存して決められるが、生成物にカルボキシル基等を含有させる特徴を出し、反応しないで残留する酸無水物量を抑え、その後の変質や使用時の副反応を引き起こさない観点から、前駆体オルガノポリシロキサンの水酸基とアミノ基との合計当量モル数に対して0.3倍～1.2倍当量モルの酸無水物が仕込まれることが好ましく、0.6倍～1.1倍当量モル用いることが特に好ましい。ここで、酸無水物1モルは、反応性から1当量モルとする。特に式(4)において

5
てXがNHである基を有する、前駆体オルガノポリシリコサンを用い、これに酸無水物を反応させる場合には、全てのアミノ基の0.7倍当量モル以上用いることが好ましい。

【0019】

【実施例】以下の実施例において、アミノ基、カルボキシル基及び水酸基は以下の方法で定量した。

【0020】<アミノ基の定量>クロロホルム・メタノール混合溶媒（容量比1:1）の中で、過塩素酸の酢酸溶液を用いて電位差滴定によって分析した。

【0021】<カルボキシル基の定量>クロロホルム・メタノール混合溶媒（容量比1:1）の中で、フェノールフタレインを指示薬とし、水酸化カリウムのエタノール溶液を用いて滴定した。

【0022】<水酸基の定量>クロロホルム溶媒中、無水酢酸のピリジン溶液で処理し、水を加えて過剰の無水酢酸を酢酸に変え、フェノールフタレインを指示薬として、生成した酢酸を水酸化カリウムで逆滴定した。得られた値からカルボキシル基の滴定値を差し引いて、残存している水酸基量に換算した。

【0023】実施例1

KF-8002（信越化学工業株式会社製、アミノ基含有ポリジメチルシリコサン）200重量部と無水コハク酸（和光純薬工業製）12.0重量部とを混合して、窒素雰囲気下、85～88℃で4時間攪拌し、カルボキシル基を有するポリジメチルシリコサン（一般式（2）に

おいて、R¹がプロピレン基、R²、R³及びR⁴がエチレン基、Xが-NH-、Mが水素原子である化合物）を薄黄色の糊状物として得た。

【0024】このポリジメチルシリコサンは、元のアミノ基の92%が消失していた。また、カルボキシル基の定量の結果は、22.5mg水酸化カリウム当量/gサンプルであった。液膜法で赤外線吸収スペクトルを測定した結果、1708cm⁻¹にカルボキシル基の吸収が、1641cm⁻¹にアミド基の吸収が観測された。

10 【0025】実施例2

KF-6003（信越化学工業株式会社製、水酸基含有ポリジメチルシリコサン）200重量部と無水コハク酸（和光純薬工業製）7.14重量部とを混合して、窒素雰囲気下、90～95℃で9時間攪拌し、カルボキシル基を有するポリジメチルシリコサンを無色の糊状物として得た。

【0026】このポリジメチルシリコサンは、元の水酸基の93%が消失しており、カルボキシル基の定量の結果は、18.8mg水酸化カリウム当量/gサンプルで

20 あった。液膜法で赤外線吸収スペクトルを測定した結果、1716cm⁻¹にカルボキシル基の吸収が、1730cm⁻¹にエステル基の吸収が観測された。

【0027】

【発明の効果】本発明品は、繊維、紙、毛髪、皮膚の表面処理の原料とすることが出来る。